

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 801 602

②① N° d'enregistrement national : **99 15112**

⑤① Int Cl⁷ : C 09 K 17/26, C 09 K 17/48

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 30.11.99.

③⑦ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : A WEBER Société anonyme — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 01.06.01 Bulletin 01/22.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦② Inventeur(s) : WEBER FRANCK.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : NUSS.

⑤④ **PRODUIT A BASE DE RESINE PHENOLIQUE PRESENTANT DES CARACTERISTIQUES DE FLEXIBILITE AMELIOREES VOISINES DES POLYURETHANNES EXPANSES, DESTINE A L'INJECTION POUR LA CONSOLIDATION DES TERRAINS.**

⑤⑦ La présente invention concerne un produit bi-composant à base de résine phénolique, comportant une résine à base d'un résol et un catalyseur à base d'acide sulfonique, destiné à l'injection pour la consolidation des terrains, présentant des caractéristiques de flexibilité améliorées voisines des polyuréthannes expansés et dont le test de flexion révèle une courbe en cloche sans rupture nette de collage, même après une période de plusieurs jours.

Produit caractérisé en ce qu'il comporte comme additifs un tensio-actif ou une combinaison de tensio-actifs, de la résorcine, une résine novolaque ou une résine novolaque sulfonée et/ou une dispersion de résol préalablement réticulé, ces additifs étant invariablement rajoutés au composant résine ou au composant catalyseur.

L'invention est plus particulièrement applicable dans le domaine de la consolidation des terrains ou du charbon.

FR 2 801 602 - A1



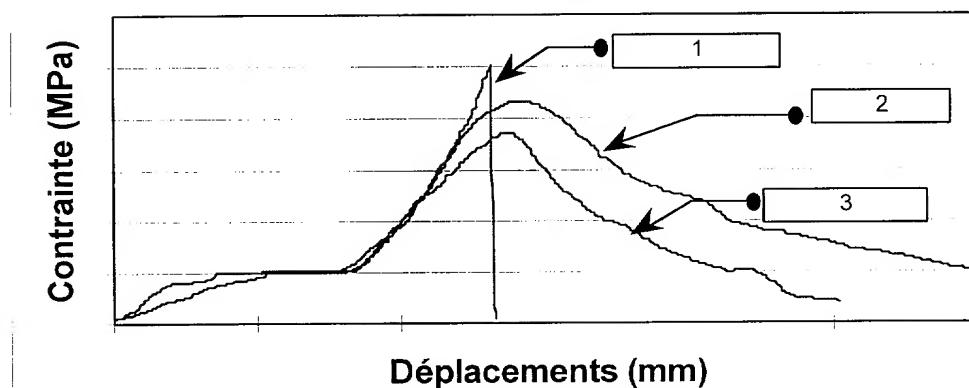
DESCRIPTION

La présente invention a pour objet un produit à base de résine phénolique présentant des caractéristiques de flexibilité améliorées voisines des polyuréthannes expansés, c'est-à-dire ne présentant pas de rupture nette au collage, même sept jours après son application.

5 L'invention concerne, en particulier, le domaine de la consolidation de terrains en exploitation minière et dans les travaux publics.

Les caractéristiques de ces produits de consolidation sont évaluées par des tests en flexion sur des éprouvettes de section carrée, collées entre elles par un produit polymérisé de 3 mm d'épaisseur. Les
10 valeurs de collage et le déplacement sont mesurées dans le temps et les résultats sont exploités sur une courbe par comparaison avec les caractéristiques de produits réputés comme souples, tels les polyuréthannes.

L'aspect de cette courbe est une courbe en forme de cloche, qui permet de bien caractériser la souplesse. Une telle courbe, représentée ci-
15 dessous, met en évidence, en abscisse, le déplacement du mors de flexion et, en ordonnée, la force appliquée ou la résistance au collage calculée.



20 Actuellement, dans le cadre de l'exploitation minière et notamment de celle du charbon, il est couramment fait appel, dans la formulation de produits de consolidation ou d'étanchement, à des produits organiques parmi lesquels figurent en particulier les résines phénoliques. La plupart de ces produits permettent, certes, de satisfaire à leur objectif

- 2 -

essentiel, mais présentent tous l'inconvénient soit d'un collage insuffisant, soit d'être cassants après polymérisation, soit d'être inflammables ou encore présentent des températures de réactions pouvant être plus élevées que les températures d'auto-inflammation du charbon.

5 On connaît ainsi, d'après FR-A-2 774 384, des produits ininflammables et à basse température de réaction, à savoir polymérisant à une température inférieure à 100°C, qui permettent, certes, de gagner en flexibilité, mais présentent, cependant, après polymérisation, l'inconvénient de céder rapidement à un effort de flexion par une rupture nette, au-delà
10 d'un certain temps de polymérisation. Cette rupture nette apparaît clairement sur la courbe 1, représentée plus haut, relative à un produit selon l'état de la technique.

 En effet, tous les produits à base de résine phénolique connus jusqu'à ce jour, bien qu'étant souples et flexibles juste après leur
15 polymérisation et conservant une stabilité dans le temps font apparaître, par la mesure mécanique de la flèche, que la caractéristique en matière de flexibilité recherchée, soit une courbe en forme de cloche n'est pas conservée.

 La présente invention a pour but de pallier ces inconvénients en
20 proposant un produit à base de résine phénolique, destiné à la consolidation des terrains, ce produit étant mis en œuvre par injection et présentant des caractéristiques de flexibilité améliorées voisines des polyuréthannes expansés et dont le test de flexion révèle une courbe en cloche sans rupture nette de collage, même après une période de plusieurs jours. La courbe de
25 flexibilité correspondante 3 est représentée plus haut et peut être comparée à celle, 2, d'un polyuréthane.

 A cet effet, le produit, qui est un bi-composant comportant une résine à base d'un résol et un catalyseur à base d'acide sulfonique, est caractérisé en ce qu'il comporte comme additifs un tensio-actif ou une
30 combinaison de tensio-actifs, de la résorcine, une résine novolaque ou une résine novolaque sulfonée et/ou une dispersion de résol préalablement réticulé, ces additifs étant invariablement rajoutés au composant résine ou au composant catalyseur.

 Par réaction avec l'acide sulfonique du catalyseur et avec le
35 résol de la résine, ces différents additifs permettent la formation de groupements susceptibles de former un réseau tridimensionnel avec le résol de la résine.

- 3 -

Selon une caractéristique de l'invention, le ou les tensio-actifs sont ajoutés en quantité importante dans la partie résine et/ou dans la partie catalyseur. Il en résulte que, lors de la polymérisation en couche mince, le produit conforme à l'invention présente une excellente adhésion au support,
 5 un indice de mouillabilité élevé, ainsi que des caractéristiques de flexibilité maintenues sur une longue durée.

Les types de tensio-actifs pouvant être utilisés sont les types généralement connus dans l'industrie, et plus particulièrement les tensio-actifs non-ioniques. A cet effet, parmi les tensio-actifs non ioniques, les
 10 plus efficaces sont les alcools gras polyéthoxylés, pris seuls ou en combinaison entre eux ou avec des produits tels que les polyols, les polyesters, etc.. Ces tensio-actifs peuvent être indifféremment ajoutés dans la partie résine ou dans la partie catalyseur en fonction des caractéristiques désirées.

15 Le résol utilisé dans la partie résine peut, soit être un résol résultant uniquement d'une condensation du formol sur le phénol en milieu basique, soit être un résol résultant d'une condensation entre des phénols substitués, tels que les alkyls phénols, les crésols, le xylénol, et le formol ou ses dérivés.

20 Selon une autre caractéristique de l'invention, le composant résine peut être pourvu d'un additif tel qu'un organo-silane destiné à favoriser l'adhésion, en particulier sur tout support minéral, ou tel qu'un alcool furfurylique, qui permet d'augmenter, si nécessaire, la réactivité du mélange, de sorte que le mélange final de produit collant peut être
 25 parfaitement adapté aux conditions d'application.

Il est également possible d'obtenir une expansion du produit par moussage mécanique, par adjonction d'air ou de gaz, ou chimique, par addition au composant résine d'un agent porogène dégageant un gaz par réaction avec un milieu acide, tel que, par exemple, du bicarbonate de
 30 sodium. Le complexe alvéolaire ainsi formé est stabilisé par le ou les tensio-actifs présents dans le composant résine ou dans le composant catalyseur.

Le produit à base de résine phénolique conforme à l'invention présente la composition suivante :

35	Résol	de 10 % à 50 %, de préférence 25 %
	Acide sulfonique	de 10 % à 50 %, de préférence 25 %
	Tensio-actif	de 5 % à 40 %, de préférence 25 %

- 4 -

Novolaque, novolaque sulfonée ou dispersion
de résol dans un excès d'acide

sulfonique de 5 % à 40 %, de préférence 17,5 %

Résorcine de 1 % à 15 %, de préférence 7,5 %

5 A titre d'exemple préférentiel, le produit selon l'invention se
présentera sous forme d'un produit bi-composant comportant :

- une partie résine se composant de

Résol 50 %

Tensio-actifs 50 %

10 - une partie catalyseur se composant de

Acide sulfonique et, de préférence,
acide phénolsulfonique 50 %

Novolaque sulfonée obtenue par sulfonation
d'une résine novolaque ou par polycondensation

15 d'acide phénolsulfonique et de formol
ou de paraformaldéhyde 35 %

Résorcine 15 %

En variante, le produit peut également se présenter sous forme
d'un produit bi-composant comportant :

20 - une partie résine se composant de

Résol 50 %

Tensio-actifs 50 %

- une partie catalyseur se composant de

25 Acide sulfonique et, de préférence,
acide phénolsulfonique 50 %

Mélange résol/acide sulfonique réticulé
dispersible dans le milieu 35 %

Résorcine 15 %

30 Les composants résine et catalyseurs peuvent être mis en œuvre
dans un rapport compris entre 1 :4 et 4 :1 et, de préférence, dans un rapport
de 1/1.

35 Le produit, objet de la présente invention, est destinée à être
utilisé plus particulièrement dans le domaine de l'exploitation minière et des
travaux publics pour la consolidation des terrains ou du charbon et
l'étanchement à l'air et au gaz, notamment par injection.

- 5 -

En outre, le produit conforme à l'invention présente une faible température de réaction, une bonne capacité de collage et une ininflammabilité particulièrement intéressante pour ce qui est de la sécurité.

- 5 Bien entendu, l'invention n'est pas limitée au mode de réalisation décrit. Des modifications restent possibles, notamment du point de vue de la composition des composantes du produit ou par substitution d'équivalents techniques ou chimiques, sans sortir pour autant du domaine de protection de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Produit bi-composant à base de résine phénolique, comportant une résine à base d'un résol et un catalyseur à base d'acide sulfonique, destiné à l'injection pour la consolidation des terrains, présentant des caractéristiques de flexibilité améliorées voisines des
5 polyuréthannes expansés et dont le test de flexion révèle une courbe en cloche sans rupture nette de collage, même après une période de plusieurs jours, caractérisé en ce qu'il comporte comme additifs un tensio-actif ou une combinaison de tensio-actifs, de la résorcine, une résine novolaque ou une
10 résine novolaque sulfonée et/ou une dispersion de résol préalablement réticulé, ces additifs étant invariablement rajoutés au composant résine ou au composant catalyseur.

2. Produit suivant la revendication 1 caractérisé en ce que le ou les tensio-actifs sont ajoutés en quantité importante dans la partie résine et/ou dans la partie catalyseur.

15 3. Produit suivant la revendication 2 caractérisé en ce que les tensio-actifs sont les tensio-actifs non-ioniques.

4. Produit suivant l'une quelconque des revendications 2 et 3 caractérisé en ce que les tensio-actifs sont les alcools gras polyéthoxylés, pris seuls ou en combinaison entre eux ou avec des produits tels que les
20 polyols, les polyesters, etc..

5. Produit suivant la revendication 1 caractérisé en ce que le résol utilisé dans la partie résine est, soit un résol résultant uniquement d'une condensation du formol sur le phénol en milieu basique, soit un résol résultant d'une condensation entre des phénols substitués, tels que les alkyls
25 phénols, les crésols, le xylénol, et le formol ou ses dérivés.

6. Produit suivant la revendication 1 caractérisé en ce que le composant résine est pourvu d'un additif tel qu'un organo-silane ou tel qu'un alcool furfurylique.

7. Produit suivant la revendication 1 caractérisé en ce que le
30 composant résine est additionné d'un agent porogène, tel que du bicarbonate de sodium.

8. Produit suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce qu'il présente la composition suivante :

Résol de 10 % à 50 %, de préférence 25 %

- 7 -

- | | | |
|---|--|-------------------------------------|
| | Acide sulfonique | de 10 % à 50 %, de préférence 25 % |
| | Tensio-actif | de 5 % à 40 %, de préférence 25 % |
| | Novolaque, novolaque sulfonée ou dispersion de résol dans un excès d'acide | |
| 5 | sulfonique | de 5 % à 40 %, de préférence 17,5 % |
| | Résorcine | de 1 % à 15 %, de préférence 7,5 % |
9. Produit suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme d'un produit bi-composant comportant :
- | | | |
|----|---|------|
| 10 | - une partie résine se composant de : | |
| | Résol | 50 % |
| | Tensio-actifs | 50 % |
| | - une partie catalyseur se composant de : | |
| 15 | Acide sulfonique et, de préférence, acide phénolsulfonique | 50 % |
| | Novolaque sulfonée obtenue par sulfonation d'une résine novolaque ou par polycondensation d'acide phénolsulfonique et de formol | |
| | ou de paraformaldéhyde | 35 % |
| 20 | Résorcine | 15 % |
10. Produit suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme d'un produit bi-composant comportant :
- | | | |
|----|--|------|
| 25 | - une partie résine se composant de | |
| | Résol | 50 % |
| | Tensio-actifs | 50 % |
| | - une partie catalyseur se composant de | |
| 30 | Acide sulfonique et, de préférence, acide phénolsulfonique | 50 % |
| | Mélange résol/acide sulfonique réticulé dispersible dans le milieu | 35 % |
| | Résorcine | 15 % |
11. Produit suivant l'une quelconque des revendications 9 et 10, caractérisé en ce que les composants résine et catalyseur sont mis en œuvre dans un rapport compris entre 1 :4 et 4 :1 et, de préférence, dans un rapport de 1/1.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2801602

N° d'enregistrement
nationalFA 581065
FR 9915112

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	EP 0 934 994 A (WEBER A SA) 11 août 1999 (1999-08-11) * page 2, ligne 27 - ligne 34 *	1-4,6,7	C09K17/26 C09K17/48
A	* page 3, ligne 8 - ligne 27 * * page 3, ligne 33 - ligne 56; revendications 1-8 *	8-10	
Y	FR 2 484 529 A (WEBER MARIE L) 18 décembre 1981 (1981-12-18) * page 1, ligne 10 - ligne 32 *	1-4,6,7	
A	EP 0 629 655 A (WEBER A SA) 21 décembre 1994 (1994-12-21) * page 3, ligne 12 - ligne 48; revendications 1-4 *	1,7	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C09K E21D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 juillet 2000		Boulon, A	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>			